

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—79006

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 265/02
8/14
C 08 G 59/18

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
6946—4 J
6958—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)5月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 含水ゲルの製造法

① 特 願 昭56—176502

② 出 願 昭56(1981)11月5日

⑦ 発 明 者 山本保夫
名古屋市港区船見町1—1東亞
合成化学工業株式会社研究所内

⑦ 発 明 者 岩田広雄

名古屋市港区船見町1—1東亞
合成化学工業株式会社研究所内
⑦ 出 願 人 東亞合成化学工業株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1
号

明 細 書

1. 発明の名称

含水ゲルの製造法

2. 特許請求の範囲

1. アクリル酸単独又はアクリル酸を主体としてこれと共重合可能単量体混合物を構成単位とし、カルボキシル基の少なくとも一部が中和されたポリマーの水溶液に、架橋剤としてエポキシ基を含有する重合性不飽和単量体を溶解せしめ、架橋反応によつて前記ポリマーを架橋させることを特徴とする含水ゲルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリマーの水溶液から出発して、含水ゲルを製造する方法に関するものであり、詳しくは、アクリル酸単独又はアクリル酸を主体としてこれと共重合可能な単量体混合物を構成単位とし、カルボキシル基の少なくとも一部が中和されたポリマーを3次元架橋して含水ゲルを製造する方法に関するものである。

る。

含水ゲルは保冷材、保温材、保香剤等の各種用途に好適な素材として用いられている材料である。とくに近年、医療用に水不溶性でかつ親水性を有する高分子材料として、種々の用途に期待されつつある。

含水ゲルとしては天然物として寒天、ゼラチンを原料としたものが知られていたが、近年、合成高分子材料を用いたものが、耐フハイ性、耐久性等の点から注目されるようになってきている。

ポリアクリル酸塩はそのNa塩が、食品添加物になっている例からも明らかなように生体に対して安全な水溶性高分子として知られており、これを用いて含水ゲルを提供しようという提案がなされている。その一つは、アクリル酸塩及びアクリル酸を多官能性単量体の存在下、水溶液重合させることにより、含水ゲルを提供しようというものである。この方法はモノマーの水溶液から出発し、一度に重合と架橋をさせてしまふものであり、一つの方法ではある。しかる

にこの場合、含水ゲル中には、未重合で残つたアクリル酸モノマーが存在しており、これをそのまま医療用等に使用するのには毒性面で問題があるという大きな欠点が存在している。

一方、この欠点を解消する方法として、ポリアクリル酸塩及びポリアクリル酸の水溶液を塩化マグネシウム、塩化カルシウムのような多価金属塩を用いて、イオン架橋により含水ゲルを製造する方法が提供されているが、この方法ではゲル化速度が速すぎて、任意の形状に成型するのが困難であるばかりか、保水能力及び経時的安定性が悪い等、実用性にはいまだ一歩であつた。

本発明者等は、このような従来技術の欠点を解決した新しい含水ゲルの製造法について、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、アクリル酸単独又はアクリル酸を主体として、これと共重合可能な単量体混合物を構成単位とし、カルボキシル基の少なくとも一部が中和されたポリマーの水溶液に架橋

剤としてエポキシ基を含有する重合性不飽和単量体を溶解せしめ、架橋反応によつて前記ポリマーを架橋させることを特徴とする含水ゲルの製造法である。

本発明におけるポリマーは、アクリル酸単独又はアクリル酸を主体として、これと共重合可能な単量体混合物を構成単位とし、カルボキシル基の少なくとも一部が中和されたものである。アクリル酸と共重合可能な単量体としては、前記単量体混合物から得られるポリマーが水溶性を損わないものであればよく、例えばアクリルアミド、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等があげられる。未中和のポリアクリル酸は架橋が起こりにくく、所望の含水ゲルを得ることができない。前記ポリマーの中和度は、架橋反応により所望の含水ゲルを得るために10%以上が好ましく、30%以上がさらに好ましい。中和に用いられるアルカリは、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、各種アミン類の中から目的

に応じて任意に選択することができる。

用いるポリマーの分子量は1万～100万のものが好ましく、1万未満ではゲル強度が弱すぎて一定形状を保つことがむずかしい傾向にあり、また100万を越えると粘度が高くなり、架橋剤、重合触媒等の混合が困難となりやすく、得られる含水ゲルも硬くなりやすいために適当でない。

本発明に用いられるアクリル酸単独又はアクリル酸を主体としてこれと共重合可能な単量体混合物を構成単位とするポリマー（以下ポリアクリル酸類と称する）は常法により製造することができ、その中和法はポリアクリル酸類をアルカリで所定量中和しても良いし、ポリアクリル酸類とポリアクリル酸類の中和塩を混合しても良い。本発明におけるポリマー即ち少なくとも一部が中和されたポリアクリル酸類の塩の水溶液濃度は1～30wt%が好ましく、5～20wt%がさらに好ましい。1wt%未満では架橋密度が低く、一定形状を保つ含水ゲルを得ることは

むづかしく、30%を越えると架橋が進みすぎて、経時的離水現象が現われ易く好ましくない。

次に、このような少なくとも一部が中和されたポリアクリル酸類の塩の水溶液にエポキシ基を含有する重合性不飽和単量体を添加溶解して、架橋させることにより含水ゲルが得られる。

本発明で架橋剤として使用するエポキシ基を含有する重合性不飽和単量体とは、エポキシ基を含有し、さらにビニル基、アリル基等を有する単量体であり、例えばグリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル、2,3-エポキシブチルアクリレート等を挙げることができる。この単量体の添加量は水溶液に対して0.1wt%以上である事が好ましい。0.1wt%未満では架橋反応が満足に起こりにくい。上限は該単量体のポリマー水溶液への溶解度により変化するが、概ね5%程度である。こうして調製された前記ポリマーを含有する単量体水溶液中のポリマーを、エポキシ基を含有す

る重合性不飽和単量体で架橋させることにより含水ゲルを製造することができる。

本発明における前記ポリマーの架橋反応は、カルボキシ基とエポキシ基の反応およびビニル基同士の重合反応の複合反応によつて行なわれるものと推定される。

ビニル基同士の重合反応は通常のビニル基含有単量体の重合において行なわれる重合方法を採用することができる。光重合、放射線重合を採用することもできるが、一般には、ラジカル重合触媒を用いるのが好ましい。例えば過硫酸アンモニウム、過酸化水素、臭素酸ナトリウムなどの水溶性過酸化剤、あるいはこれらと硫酸第一鉄、亜硫酸ナトリウムなどの水溶性還元剤とを併用するレッドックス触媒、あるいは2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩などの水溶性アゾ化合物などから選んで用いることができる。

本発明の含水ゲルを製造するに際し、含水ゲルの使用目的に応じて水溶液中に他の物質、例

えばアルコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等の保水剤、メントール等の湿布剤の成分および着色剤等を溶解あるいは分散させておくことももちろんできる。

本発明によれば、保水能力に優れ、即ち経時的に離水するような現象が見られず、一度強制加熱により水を蒸発した後でも再び水に接触させることにより復元することができ、高温でも架橋構造が破壊するような軟化現象がなく、しかも弾性のある含水ゲルを容易に製造することができる。

次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

ポリアクリル酸(アロンA-10H、平均分子量約20万、東亜合成化学^(工業)(株)製)水溶液とポリアクリル酸ナトリウム(アロンA-20L、平均分子量約35万、東亜合成化学^(工業)(株)製)水溶液、及び水を混合して、中和度が60%に相当するポリアクリル酸ナトリウム塩の15%水

溶液を作成した。この水溶液100gにグリシジルメタアクリレート0.5gを加え、均一に溶解した。更にこれに2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩の1%水溶液1mlを添加、よく混合したのちポリエチレン製の型ワクに厚さ1mmになるように流し込み、密閉したのち60℃恒温槽で2時間加熱し架橋反応を行なわせたところ、透明で弾性のある含水ゲルが得られた。これをポリエチレン・アルミニウム複合フィルム袋内に入れ、密封したのち、50℃恒温槽内に5日間放置したのち、取り出し調べたが軟化現象は見られず、また離水もほとんど観察されなかつた。

実施例2

実施例1で使用したポリアクリル酸ナトリウム(アロンA-20L)の10%水溶液100gにアクリルグリシジルエーテル1.0g及び2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩の1%水溶液1mlを添加、よく混合したのち、実施例1と同様に型ワクに流し込み、60℃、2

時間加熱し架橋反応を行なわせた結果、透明で弾性のある含水ゲルを得ることができた。

実施例3

実施例1で使用したポリアクリル酸ナトリウム及びポリアクリル酸、及び水を混合して、40%がナトリウム塩となつたポリアクリル酸部分中和物の20%水溶液100gを得た。これにグリシジルアクリレート1.0gを加え、よく混合した。更に過硫酸アンモニウム1%水溶液と亜硫酸ナトリウム1%水溶液を各々1mlずつ加えたのち、実施例1と同様に型ワクに流し込み、室温にて24時間放置して架橋反応を行なわせたところ、透明で弾性のある含水ゲルが生成していた。

実施例4

実施例1で使用したポリアクリル酸(アロンA-10H)をエタノールアミンで中和し、ポリアクリル酸エタノールアミン塩の15%水溶液100gを得た。これにグリシジルメタアクリレート0.5g及び2,2'-アゾビス(2-アミジ

ノプロパン)塩酸塩の1%水溶液1mlを添加したのち、型ワクに流し込んで密閉後、60℃、2時間加熱し架橋反応を行なわせた結果、茶かつ色の柔軟性に優れた含水ゲルが得られた。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58079006
PUBLICATION DATE : 12-05-83

APPLICATION DATE : 05-11-81
APPLICATION NUMBER : 56176502

APPLICANT : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : IWATA HIROO;

INT.CL. : C08F265/02 C08F 8/14 C08G 59/18

TITLE : PREPARATION OF WATER-CONTAINING GEL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a water-containing elastic gel having excellent water-retainability, by the crosslinking reaction of an aqueous solution of a polymer consisting of a mixture of acrylic acid and a copolymerizable monomer and having neutralized carboxyl groups, with an epoxy group-containing polymerizable unsaturated monomer.

CONSTITUTION: An aqueous solution of a polymer composed of acrylic acid or a mixture of acrylic acid and a minor amount of copolymerizable monomer (e.g. acrylamide) wherein at least a part of the carboxyl group of the polymer is neutralized, (preferably an aqueous solution of the salt of polyacrylic acid, etc. having a concentration of 1-30wt%, especially 5-20wt%), is crosslinked by adding and dissolving a crosslinking agent comprising an epoxy group-containing polymerizable unsaturated monomer (e.g. glycidyl methacrylate) and if necessary, a water-retaining agent, a poultice base, etc. to the solution to obtain the objective water-containing gel. The amount of the crosslinking agent is $\geq 0.1\%$ of the aqueous solution.

USE: Material for keeping the cool or hot state, a fragrance-retaining agent, material for medical use, etc.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio